

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-94933

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)5月28日
C 07 C 57/52 8318-4H
B 01 J 27/13 7059-4G
31/24 7059-4G
31/26 7059-4G
C 07 C 51/10 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 α-ペルフルオロアルキルアクリル酸の製造方法

⑰ 特 願 昭58-202735

⑱ 出 願 昭58(1983)10月31日

⑲ 発 明 者 測 上 高 正 相模原市南台1-9-2
⑲ 発 明 者 鈴 木 靖 之 相模原市栄町3-16
⑲ 出 願 人 財団法人相模中央化学 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号
研究所

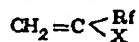
明 細 書

1. 発明の名称

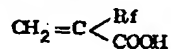
α-ペルフルオロアルキルアクリル酸の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ヨウ素陰イオン発生試剤、塩基及びパラジウム触媒の存在下、一般式



で表わされる1-ハロ-1-ペルフルオロアルキルエチレン、水及び一酸化炭素を反応させることからなる、一般式



で表わされるα-ペルフルオロアルキルアクリル酸の製造方法(式中、Xは塩素又は臭素であり、Rfは炭素数1~4個のペルフルオロアルキル基である。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式



(式中、Rfは炭素数1~4個のペルフルオロアルキル基である。)で表わされるα-ペルフルオロアルキルアクリル酸の製造方法に関する。

本発明の前記一般式(I)で表わされるα-ペルフルオロアルキルアクリル酸は尿素誘導体と反応させることにより、抗ヘルペス剤として有用な5-トリフルオロメチルウラシル誘導体の前駆体となりうる5-トリフルオロメチルジヒドロウラシル誘導体に導くことが出来る化合物である(測上高正、尾島巖第8回フッ素討論会講演予稿集1Q18(1982))。

従来、前記一般式(I)で表わされるα-ペルフルオロアルキルアクリル酸のうち例えば5-トリフルオロメチルアクリル酸を製造する方法としては(1)トリフルオロアセトンを経由して、アセチル化した後熱分解して5-トリフルオロ

クロニトリルを合成し、これを加水分解し、塩化水素を付加した後にさらに加水分解及び脱水反応を行なうことによりα-トリフルオロアクリル酸を合成する方法〔M.W.Buxton, M. Stacey, and J.C. Tatlow, J. Chem. Soc., 367 (1954). 参照〕、(2) 3,3,3-トリフルオロイソプロペニルリチウムと二酸化炭素との反応によってα-トリフルオロアクリル酸を合成する方法〔F.G.

Drakesmith, O. J. Stewart, and P. Tarrant J. Org. Chem., 33, 280 (1967). 参照〕及び(3) 塩基及びパラジウム触媒の存在下、2-ハロー-3,3,3-トリフルオロプロペン、水及び一酸化炭素から合成する方法〔特開昭58-154529号参照〕が知られている。しかし(1)の方法は工程が長くしかも全収率も10%以下であり工業的には到底採用出来る方法ではない。(2)の方法は危険な発火性のブチルリチウムを用いるため無水条件が必要であり、しかも反応は-100℃という極低温

で行なわなければならないため工業的合成には適していない。又、(3)の方法は現在知られている方法の中では最も簡単な方法であるが、工業的に実施するには充分な収率とは言えない。

本発明者等は従来法の欠点を克服すべく検討した結果、1-ハロー-1-ペルフルオロアルキルエチレンから一挙にα-ペルフルオロアルキルアクリル酸を合成する工業的方法を見出し本発明を完成した。

本発明はヨウ素陰イオン発生試剤、塩基及びパラジウム触媒の存在下、一般式



(式中、Rfは炭素数1~4個のペルフルオロアルキル基であり、Xは塩素又は臭素である。)で表わされる1-ハロー-1-ペルフルオロアルキルエチレン、水及び一酸化炭素を反応させ、前記一般式(I)で表わされるα-ペルフルオロアルキルアクリル酸を製造するものである。

本発明の原料である前記一般式(I)で表わされる1-ハロー-1-ペルフルオロアルキルエチレンは、ペルフルオロアルキルエチレンに塩素あるいは臭素を付加させることによって得られる1-ペルフルオロアルキル-1, 2-ジハロエタン〔例えば参考文献人, L. Henne and M. Nager, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1042 (1951) 参照〕を脱ハロゲン化水素させることによって容易に製造することが出来る。又、本発明を実施する際は1-ペルフルオロアルキル-1, 2-ジハロエタンを用いて、系中で直接前記一般式(I)で表わされる1-ハロー-1-ペルフルオロアルキルエチレンに交換して用いることも出来る。

本発明はヨウ素陰イオン発生試剤の存在下に行うことが必要である。ヨウ素陰イオン発生試剤とは本発明を行う際、系中でヨウ素陰イオンを生じうる化合物をいい、例えばヨウ素、ヨウ化水素、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化マグ

ネシウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化第一銅、ヨウ化亜鉛、ヨウ化銀、ヨウ化スズ等の金属ヨウ化物、テトラエチルアンモニウムヨード、テトラブチルアンモニウムヨード、ベンジルトリエチルアンモニウムヨード、トリエチルアンモニウムヨード等のアンモニウムヨード、メチルヨード、エチルヨード、ベンジルヨード等のアルキルヨウ化物、ビニルヨード、2-ヨード-3, 3, 3-トリフルオロプロペン等のビニルヨウ化物、ヨードベンゼン、ヨードトルエン、ヨードピリジン、ヨードフラン等の芳香族ヨウ化物等を挙げることが出来る。

ヨウ素陰イオン発生試剤の使用量は1-ハロー-1-ペルフルオロエチレンに対し0.5~10モルである。

本発明は塩基の存在下に行なうことを必須要件とする。塩基としては、アルカリ金属の水素化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、アルカリ金属ア

ミド、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアミン、ピリジン等が挙げられる。塩基の使用量は前記一般式(I)の1-ハロ-1-ペルフルオロアルキルエチレンに対して1~5当量用い、又、1-ペルフルオロアルキル-1,2-ジハロエタンを用いる場合には2~10当量用いる。

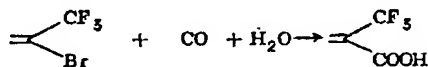
更に本発明はパラジウム触媒の存在下に行なうことを必須要件とする。パラジウム触媒としては、パラジウム黒、パラジウム炭素、及び酢酸パラジウム、塩化パラジウム等のパラジウム塩に三級ホスフィンを添加した触媒、及びジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等のパラジウム錯体、更にこれらのパラジウム錯体を担体に担持したもの等を例示することができる。触媒の使用量は前記一般式(I)の化合物に対して1/1000~1/10モルの範囲で用いることができる。

本発明を行うには圧力は限定されるものではな

く、常圧~加圧下において円滑に反応が進行するものである。溶媒は必ずしも必要ではないが、使用しても何ら差支えなく、例えば塩化メチレン、クロロホルム、アセトニトリル、エーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジグリム、ベンゼン、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等を使用することが出来る。反応温度は室温から150℃の範囲で行なうことができる。

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1



200 ml の耐圧ガラス反応容器に PdCl_2 (PPb_3)₂(140mg, 0.2mmol)、KI(133mg, 0.8

mmol)、2-ブromo-3,3,3-トリフルオロプロペン(7.0g, 40mmol)、トリエチルアミン(8.08g, 80mmol)、水(1ml, 56mmol)及びテトラヒドロフラン(25ml)を入れ3気圧の一酸化炭素下65℃で2時間加熱攪拌した。冷却後常圧に戻し、3Nの塩酸を加えエーテル抽出した。抽出液のガスクロマトグラフィー定量の結果α-トリフルオロアクリル酸が80% (転化収率83%)で生成していた。

m.p.: 52.5~53.0℃.

¹H NMR(CDCl₃:TMS): δ 6.52(q, J=1.3Hz, 1H), 6.80(q, J=1.8Hz, 1H), 9.46(s, 1H).

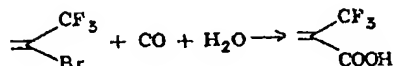
¹⁹F NMR(CDCl₃:CFCl₃): δ -66.5(bs).

IR(KBr): 3600~2400(ν_{OH}), 1710(ν_{C=O}), 1630(ν_{C=C})cm⁻¹.

Mass: m/e (rel. int.): M⁺140(67), 123(40), 120(12), 101

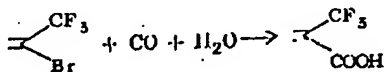
(26), 95(26), 76(73), 75(56), 73(13), 69(100), 53(11), 45(54), 31(17), 27(12), 26(14).

実施例 2



テトラエチルアンモニウムヨード(206mg, 0.8mmol)を加えた以外は実施例1と全く同様の操作を行った結果、α-トリフルオロメチルアクリル酸の収率は72% (転化収率76%)であった。

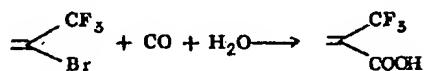
実施例 3



テトラヒドロフラン(25ml)の代わりにジメチル

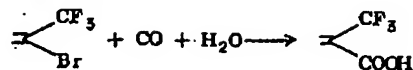
ホルムアミド(25ml)を用いた以外は実施例1と全く同様の操作を行った結果α-トリフルオロメチルアクリル酸の収率は87% (転化収率87%)であった。

比較例 1



200mlの耐圧ガラス反応容器に PdCl_2 (PPh_3)₂ (140mg, 0.2mmol)、2-ブロモ-3,3-トリフルオロプロペン (7.0g, 40mmol)、トリエチルアミン (8.08g, 80mmol)、水 (1ml, 56mmol) 及びテトラヒドロフラン (25ml) を入れ3気圧の一酸化炭素圧下65℃で2時間撹拌した。冷却後常圧に戻し、3Nの塩酸を加えエーテル抽出した。抽出液のガスクロマトグラフィー定量の結果α-トリフルオロアクリル酸が65% (転化収率66%) で生成していた。

比較例 2



テトラヒドロフラン(25ml)の代りにジメチルホルムアミド(25ml)を用いた以外は比較例1と同様の操作を行った結果α-トリフルオロメチルアクリル酸の収率は74% (転化収率74%)であった。

特許出願人

財団法人 相模中央化学研究所

